Ueber chlorwasserstoffsaure Salze von Metalloxychinolaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Botho Demant

aus Berlin-Friedenau

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1939

Tag der Promotion: 21. Februar 1939

VERLAG RUDOLPH PFAU, BERLIN NW. 7, LUISENSTR. 21

N 116

Referenten:

Prof. Dr. E. Thilo

Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

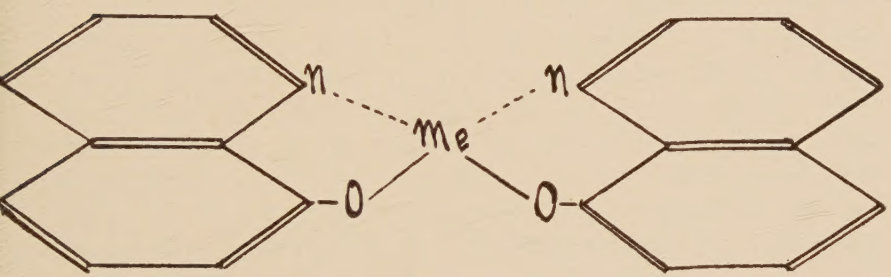
	Seite
I. Einleitung	5
II. Allgemeiner Teil	
A. Metallkomplexe mit o-Oxychinolin	7
B. Chlorwasserstoffsaure Salze von Metalloxychinolaten	8
III. Experimenteller Teil	13
IV. Anhang	47
V. Zusammenfassung	48
Literaturverzeichnis	51

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543927_0019

I. Einleitung.

Bekanntlich reagiert das o-Oxychinolin mit einer ganzen Reihe von Metallionen unter Bildung schwer löslicher Komplexsalze, die nach den Arbeiten von Berg (1)[1] in der qualitativen und quantitativen Analyse weitgehend Anwendung gefunden haben. Das o-Oxychinolin oder 1,8-Oxychinolin verhält sich in diesen Verbindungen wie eine schwache Säure und bildet mit den Metallionen „innere Komplexsalze" von meist charakteristischer Färbung. Die Konstitution dieser inneren Komplexsalze dürfte wie folgt:



anzunehmen sein.

Sie haben somit einen analogen Aufbau wie die entsprechenden Verbindungen des Diacetyldioxims. F. Paneth und E. Thilo (2) fanden bei der Untersuchung von Verbindungen des Diacetyldioxims, daß diese befähigt sind, 2 Moleküle HCl aufzunehmen und dabei in Verbindungen vom Typus $(DH_2MeH_2D)Cl_2$[2] überzugehen. Diese Dioxim-Verbindungen sind somit als Salze einer Anhydrobase $(DHMeHD)$[3] mit 2 Molekülen HCl aufzufassen, die nach der

---

1. Die in () gesetzten Zahlen bedeuten die Nummern im Literaturverzeichnis am Schluß.

2. $DH_2 = H_3C{-}C(=NOH){-}C(=NOH){-}CH_3$

3. $DH = H_3C{-}C(=NOH){-}C(=NO{-}){-}CH_3$

Gleichung:

$$(DHMeHD) + 2\,HCl = (DH_2MeH_2D)Cl_2$$

reagieren.

Es erschien nun die Frage von Interesse, ob die Metall-Oxychinolate bei ihrem, dem Nickeldiacetyldioxim analogen Aufbau das gleiche bzw. ein ähnliches Verhalten bei der Einwirkung von HCl zeigen. Die Lösung dieser Frage versprach ein umso größeres Interesse, da die bekannten Metallverbindungen des o-Oxychinolins weit zahlreicher und auch leichter zugänglich sind als die entsprechenden Verbindungen des Diacetyldioxims und daher bei entsprechendem systematischen Vorgehen an Hand des periodischen Systems das Sichtbarwerden von Gesetzmäßigkeiten zu erhoffen war. Darüber hinaus durfte die vorliegende Arbeit erwarten lassen, über die Konstitution der Metall-Oxychinolate Aufschluß zu geben.

II. Allgemeiner Teil.

A. Metallkomplexe mit o-Oxychinolin.

1. Die Verbindungen $MeOx_2$ und $MeOx_3$.[4]

Die Verbindungen $MeOx_2$ bezw. $MeOx_3$ stellten die Ausgangssubstanzen für meine weiteren Untersuchungen dar. Es wurden im wesentlichen Verbindungen der Metalle der 2. Haupt- und Nebengruppe des periodischen Systems, und zwar Mg, Ca, Sr, sowie Zn, Cd, Hg und daneben die Verbindungen des zwei-wertigen Cu, Pb, ferner Co und Ni untersucht.

Von den drei-wertigen Metallen untersuchte ich die Verbindungen des Fe und Al.

Da die genannten Verbindungen in der angeführten Veröffentlichung von R. Berg „Das o-Oxychinolin „Oxin““ (1) bereits eingehend beschrieben sind, glaube ich, sie als hinreichend bekannt vorausetzen zu dürfen. Lediglich die Verbindung $HgOx_2 \cdot 2H_2O$ dürfte in Ergänzung der Arbeiten von Berg als neue Verbindung dieser Klasse anzuführen sein. Berg hat nur eine Mercuriverbindung von der Formel $Hg(C_9H_6NO) \cdot 2H_2O$ angegeben, die den Charakter einer Säure besitzt. Einzelheiten über die Verbindung $HgOx_2 \cdot 2H_2O$ bringe ich im experimentellen Teil.

2. Die Verbindung $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\quad Ox_2\end{matrix}\right]$ *und* $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\quad Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O.$

In der Reihe der Erdalkalimetalle konnte eine dem Typus $MeOx_2$ entsprechende Verbindung des Ba nicht erhalten werden, vielmehr wurde bei dem Versuch ihrer Darstellung — siehe experimentellen Teil — eine neue Verbindung $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\quad Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O$ erhalten, die

4. Ich bezeichne analog der Formulierung, die F. Paneth und E. Thilo (l. c.) für das Diacetyldioxim vorgeschlagen haben, das o-Oxychinolin mit OxH und den aus diesem durch Abgabe eines Atoms H aus der Hydroxylgruppe entstandenen Rest mit Ox.

bei wochenlangem Trocknen ihr Kristallwasser langsam vollständig abgab. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den übrigen Erdalkali-Oxychinolaten in Wasser merklich löslich und aus diesem Grunde für die qualitative und quantitative Analyse ohne Bedeutung.

B. Chlorwasserstoffsaure Salze von Metalloxychinolaten.

1. *Die Verbindungen* $\left[\overset{II}{Me(OxH_2)_2} \right] Cl_4$.

Die Verbindungen $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ entstehen durch Anlagerung von 4 Molekülen HCl an die Verbindungen $MeOx_2$ nach der Gleichung

$$MeOx_2 + 4HCl = [Me(OxH_2)_2]\,Cl_4.$$

Leitet man nämlich gasförmigen trockenen Chlorwasserstoff über die Verbindungen $MeOx_2$, so reagieren diese unter Volumenzunahme und Farbveränderung. Die Farben werden meist heller. Bei der Co-Verbindung findet jedoch eine bemerkenswerte Farbveränderung von kräftig orange-gelb zu leuchtend grün-blau statt. Die Reaktionen gehen teilweise äußerst heftig und unter merklicher Wärmeentwicklung vor sich, die bisweilen bei besonders feinpulvriger Ausgangssubstanz und lebhaftem HCl-Strom bis zur Zerstörung und Verkohlung des Komplexes führen kann (siehe bei Cu und Pb im experimentellen Teil). Aehnlich wirkt feuchtes bzw. nicht genügend getrocknetes HCl-Gas.

Aus diesem Grunde wurde zu Beginn der Reaktion der HCl-Gasstrom nur ganz langsam durchgeleitet. Nach etwa 12stündigem Durchleiten wurde ein lebhafterer Gasstrom angewandt, und später die bereits umgesetzten Ausgangssubstanzen noch 1—2 Tage unter einem geringen Ueberdruck von HCl-Gas stehen gelassen. Dieses verhältnismäßig lange Einwirken von HCl-Gas war deswegen erforderlich, weil einige der Ausgangssubstanzen infolge besonderer Feinpulvrigkeit und der bei der Reaktion eintretenden Volumenzunahme etwas zusammenbackten und sich dadurch ein vollständiges Durchreagieren hinauszögerte.

Als Reaktionsrohr wurde ein kurzes Verbrennungsrohr benutzt, das an beiden Enden mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Die Ausgangssubstanzen selbst wurden in kleine Porzellanschiffchen eingewogen und so in das Reaktionsrohr gebracht. Nach beendigter Reaktion wurde das Reaktionsrohr gründlichst (12—24 Stunden) mit getrockneter Luft gespült. Der Luft-

strom wurde durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt und zum Trocknen zunächst durch eine Gaswaschflasche mit konzentrierter H_2SO_4, darauf durch je einen Trockenturm mit $CaCl_2$ und P_2O_5 und schließlich nochmals durch eine Gaswaschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 geleitet. Diese sorgfältige Trocknung war notwendig, da sich die Erdalkalisalze zum Teil als sehr hygroskopisch erwiesen.

Da die Verbindungen $MeOx_2$ nicht, wie ursprünglich vermutet, in Analogie zu den entsprechenden (DHMeHD)-Verbindungen 2 Moleküle HCl, sondern vielmehr 4 Moleküle HCl anlagerten, war zunächst die Frage zu prüfen, ob das o-Oxychinolin selbst HCl anlagert. Dieses ist in der Tat der Fall, und es konnte gezeigt werden, daß das o-Oxychinolin nach der Gleichung

$$OxH + HCl = OxH_2Cl$$

mit HCl reagiert.

Bei diesem Verhalten des o-Oxychinolins ist zwar die Anlagerung von 4 Molekülen HCl an die Verbindungen $MeOx_2$ hinreichend erklärt, jedoch gleichzeitig in Frage gestellt, ob es sich bei den erhaltenen Reaktionsprodukten um einheitliche chemische Verbindungen oder nur um aequimolekulare Gemische von Metallchlorid und Oxychinolinhydrochlorid handelte.

Zur Klärung dieser Frage wurde zunächst versucht, die Verbindungen $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ in kristallisierter Form aus ihren Lösungen abzuscheiden, bzw. sie durch Reaktion der Metalloxychinolate mit wäßriger HCl zu gewinnen.

Hierbei wurde allgemein so vorgegangen:

1. Das Metalloxychinolat $MeOx_2$ wurde in wenig konzentrierter HCl gelöst, ungefähr das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzugefügt und jetzt langsam nach und nach die so erhaltene Lösung mit Aether versetzt. Nach Maßgabe des hinzugefügten Aethers schied sich dann die Verbindung $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ in gut ausgebildeten Kristallen ab.

2. Bei der Umkristallisation der Verbindungen $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ aus alkohol-aetherischer Lösung wurde in analoger Weise verfahren.

Diese Verfahren gelangen sowohl beim o-Oxychinolin selbst als auch bei den Verbindungen des o-Oxychinolins vom Ca und Sr, sowie vom Zn, Cd, Hg und Co. Bei den übrigen untersuchten Verbindungen führten die vorgenannten beiden Verfahren aus den später im experimentellen Teil zu diskutierenden Gründen nicht zum Erfolge.

Um auch für die Verbindungen des Cu und Ni das tatsächliche Vorliegen einer chemischen Verbindung eindeutig zu beweisen, wurden diese nach einer von E. Thilo (2) zuerst eingeführten und später von W. Hieber und anderen (3) häufig angewandten Methode zur Konstitutionsbestimmung metall-organischer Komplexverbindungen der Einwirkung gasförmigen Ammoniaks ausgesetzt.

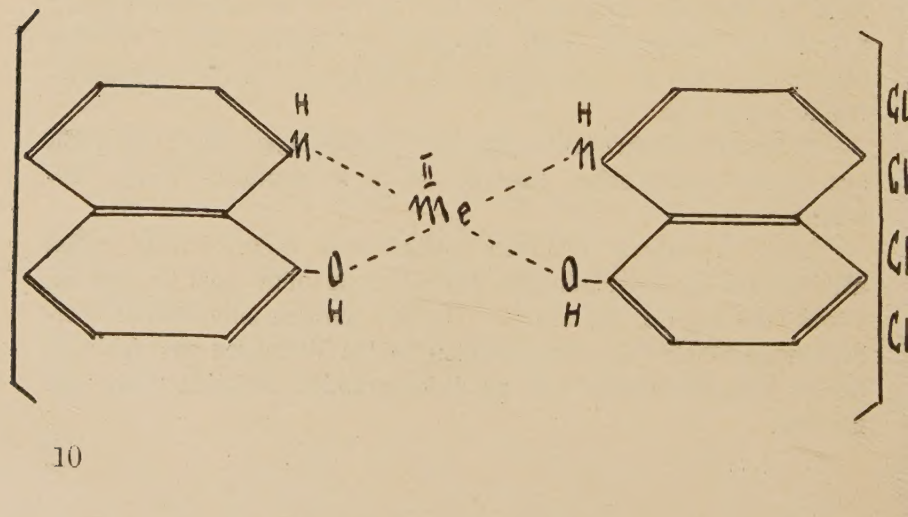
Durch dieses Verfahren konnte bewiesen werden, daß auch bei den in Rede stehenden Verbindungen des Cu und Ni nicht aequimolekulare Gemische von Metallchlorid und Oxychinolinhydrochlorid, sondern einheitliche chemische Verbindungen vorliegen.

Die Verbindungen $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ sind fast durchweg leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Aceton und Aether. Die wäßrigen Lösungen reagieren schwach sauer (pH in m/1000 Lösung um 3,5). Mit $AgNO_3$ fällt fast augenblicklich ihr gesamtes Chlor als AgCl aus. Beim Versetzen mit Ammoniaklösung oder verd. Natronlauge scheiden sich die Metall-Oxychinolate wieder ab.

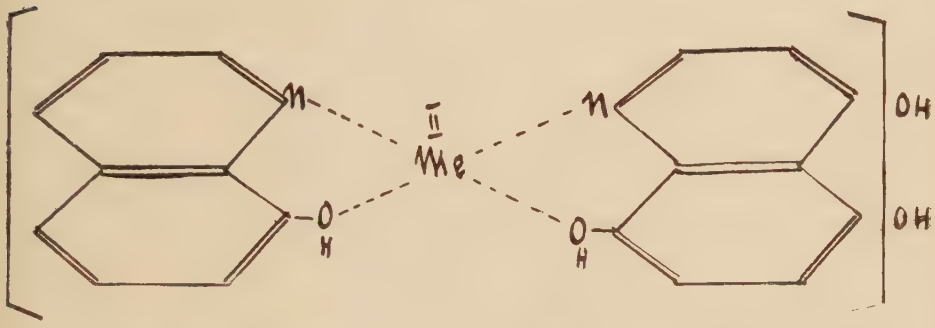
Die Verbindungen $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Bei Temperaturen von über 100° C zersetzen sie sich jedoch unter Entweichen gelber, nach o-Oxychinolin riechender Dämpfe. Die zurückbleibenden Produkte bestehen in der Hauptsache aus den entsprechenden Metallchloriden.

Es ist also zu schließen, daß es sich bei den Salzen $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ um wahre Komplexsalze mit ionogen gebundenen Halogen handelt. Bei den meisten von ihnen dürfte die Koordinationszahl 4 sein. Ob dies jedoch auch für die Co-Verbindung zutrifft, wird im experimentellen Teil noch zu diskutieren sein.

Für die Konstitution der Anlagerungsprodukte von HCl an die Oxychinolate dürfte somit nachstehende Formel aufzustellen sein:



Da durch die Anlagerung bzw. Salzbildung mit HCl der basische Charakter der Metallkomplexe mit o-Oxychinolin bewiesen war, gewann die Frage ein besonderes Interesse, ob bei den wasserhaltigen Metalloxychinolaten das Kristallwasser irgendwie komplexgebunden ist. Da bei einer großen Reihe von Metalloxychinolaten die Zahl des Kristallwassers 2 betrug, konnte man vermuten, daß in diesen Verbindungen die freie Base vorlag, entsprechend der Konstitutionsformel:



Zur Klärung dieser Frage wurde daher auch an die kristallwasserhaltigen Verbindungen HCl angelagert. Hierbei zeigte sich, daß das Kristallwasser teils bei der Anlagerung abgegeben wurde, teils aber auch in den Verbindungen blieb. Eine Klärung der Konstitutionsfrage war somit durch die Anlagerung von HCl nicht möglich.

Da die bisher untersuchten Metalloxychinolate in Wasser unlöslich waren, ließ sich die nach der vorstehenden Formel zu erwartende Abgabe von OH-Ionen in Lösungen durch eine entsprechende alkalische Reaktion nicht nachweisen. Jedoch spricht die neutrale Reaktion der wäßrigen Lösung der Verbindung $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\ \ Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O$ eindeutig gegen die vorstehend erörterte Formel. Beim $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\ \ Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O$ sind die beiden Wassermoleküle als Kristallwasser anzusehen.

2. Die Verbindung $[Ba(OxH_2)_4]Cl_6$.

Entsprechend der Zusammensetzung der Ausgangssubstanz von 4 Molekülen o-Oxychinolin auf 1 Atom Ba war zu erwarten, daß sich die Anlagerung nach der Gleichung

$$\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\ \ Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O + 6HCl = [Ba(OxH_2)_4]\ Cl_6 \cdot 2H_2O$$

vollziehen würde, also 6 Mole HCl angelagert wurden. Dies ist,

wie aus den Analysenergebnissen im experimentellen Teil zu ersehen ist, auch tatsächlich der Fall.

3. *Die Verbindungen* $\left[\overset{III}{Me(OxH_2)_3} \right] Cl_6$.

Die Verbindungen $\left[\overset{III}{Me(OxH_2)_3} \right] Cl_6$ mit 3wertigem Zentralatom entstehen in analoger Weise wie die entsprechenden Verbindungen der 2-wertigen Metalle nach der Gleichung

$$MeOx_3 + 6HCl = [Me(OxH_2)_3]\ Cl_6.$$

Sie gleichen in ihrem Verhalten durchaus den entsprechenden 2-wertigen Verbindungen. Irgendwelche neuen Erkenntnisse waren auch bei ihrer Untersuchung von vornherein nicht zu erwarten.

III. Experimenteller Teil.

1. *Die Verbindung $(OxH_2)Cl$.*

Leitet man in der im allgemeinen Teil unter B. 1. (Seite 8) angegebenen Weise über das bekannte o-Oxychinolin gasförmigen Chlorwasserstoff, so färbt sich das weiße Kristallpulver unter Volumenzunahme hellgrünlich-gelb und nimmt dabei pro Mol Oxychinolin ein Mol HCl auf nach der Gleichung

$$OxH + HCl = (OxH_2)Cl.$$

Folgende Werte wurden erhalten:

Angew. Substanz in g	Aufgenommene HCl in g	Gef. Mole[5] HCl	Theoret. Mole HCl
0,3298	0,0788	0,9439	
0,5162	0,1288	0,9857	
0,4346	0,1090	0,9908	1.

Durch Fällung des Cl mit $AgNO_3$ wurde die aufgenommene HCl mit folgenden Ergebnissen bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $(OxH_2)Cl$
0,2090	0,1646	20,04	
0,1728	0,1364	20,08	20,20

5. Die „gef. Mole HCl" bei der HCl-Anlagerung wurden allgemein berechnet nach der Formel

$$x = \frac{MeOx_2 \cdot D}{HCl \cdot E},$$ wobei bedeutet:

x = Mole HCl
$MeOx_2$ = Molekulargewicht der angewandten Substanz (Oxychinolin bezw. Metalloxychinolat)
D = aufgenommene HCl in g
HCl = Molekulargewicht von HCl
E = angewandte Substanz in g.

Ebenso erhält man, wenn man o-Oxychinolin in wenig konzentrierter HCl löst, ungefähr das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzufügt und jetzt langsam die so erhaltene hellgelbe Lösung mit Aether versetzt, prächtig ausgebildete nadelförmige grünlichgelbe Kristalle der Zusammensetzung *$(OxH_2)Cl \cdot 1H_2O$*.

In der Verbindung $(OxH_2)Cl \cdot 1H_2O$ wurde HCl bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $(OxH_2)Cl \cdot 1H_2O$.
0,1902	0,1364	18,24	18,37.

Bei mehrtägigem Trocknen im Vacuumexsiccator über $CaCl_2$ bzw. mehrstündigem Erwärmen auf 50° C gibt die Verbindung leicht ihr Kristallwasser ab. Die Wasserabgabe bei 50° C ergab sich wie folgt:

Angew. Substanz in g	Abgegebenes H_2O in g	Gef. Mole[6] H_2O	Theoret. Mole H_2O
3,0588	0,2784	1,003	1.

In der so erhaltenen wasserfreien Verbindung $(OxH_2)Cl$ wurde erneut HCl bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $(OxH_2)Cl$
0,1930	0,1522	20,06	20,20.

$(OxH_2)Cl$ löst sich sehr leicht in Wasser; die schwach gelb gefärbte wäßrige Lösung reagiert, wie bereits im allgemeinen Teil

---

6. Die „gef. Mole H_2O" bei der Wasserabgabe wurden allgemein errechnet nach der Formel:

$$y = \frac{[(OxH_2)Cl \cdot nH_2O] \cdot D}{H_2O \cdot E}$$, wobei bedeutet:

y = Mole H_2O

$[(OxH_2)Cl \cdot nH_2O]$ = Molekulargewicht der angewandten Substanz.

D = abgegebenes H_2O in g

H_2O = Molekulargewicht von H_2O

E = angewandte Substanz in g.

angeführt, schwach sauer. Das pH wurde mit Hilfe der Lyphan-Indikatorfolien von Dr. Gerhard Kloz wie folgt bestimmt:

$\frac{M}{10}$ Lösung:	$\frac{M}{100}$ Lösung:	$\frac{M}{1000}$ Lösung:
3,3	3,4	3,7.

Im späteren Verlauf der Arbeit stellte sich die Notwendigkeit heraus, das Verhalten der Verbindung $(OxH_2)Cl$ gegenüber gasförmigem Ammoniak zu untersuchen. Die Versuche wurden nach der später auf Seite 41 angegebenen Methode vorgenommen. Dabei wurde beobachtet:

Beim Ueberleiten von gasförmigem Ammoniak über $(OxH_2)Cl$ ändert sich der Farbton von hell-grünlich-gelb zunächst nach hellgelb, um später beim Nachspülen mit Luft schmutzig-weiß zu werden. Nach der festgestellten Gewichtszunahme wurde pro Mol $(OxH_2)Cl$ 1 Mol NH_3 aufgenommen.

Angew. Substanz in g	Aufgenommenes NH_3 in g	Gef. Mole NH_3[7]	Theoret. Mole NH_3
0,1958	0,0184	0,9932	1

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$(OxH_2)Cl + NH_3 = OxH + NH_4Cl,$$

und in dem schmutzig-weißen Endprodukt der Reaktion liegt ein Gemisch von o-Oxychinolin und Ammonchlorid vor, denn mit Wasser geht fast ausschließlich NH_4Cl, mit Alkohol nur Oxychinolin in Lösung.

---

7. Die „gef. Mole NH_3" wurden in Abwandlung der für die HCl-Anlagerung angewandten Formel errechnet nach:

$z = \frac{(OxH_2)Cl \cdot D}{NH_3 \cdot E}$, wobei bedeutet:

z = Mole NH_3,
$(OxH_2)Cl$ = Molekulargewicht der Ausgangssubstanz (hier $(OxH_2)Cl$)
D = aufgenommenes NH_3 in g
NH_3 = Molekulargewicht von NH_3
E = angewandte Substanz in g.

2. *Die Erdalkali-Verbindungen.*

a) *Die Verbindung $[Mg(OxH_2)_2]Cl_4$.*

Bei der Darstellung der Verbindung $[Mg(OxH_2)_2]Cl_4$ wurde von dem bekannten $MgOx_2$ ausgegangen. Dieses wurde in sinngemäßer Anwendung der bei Berg (l. c.) gegebenen Vorschriften dargestellt.

Die erhaltenen grün-gelben Kristalle wurden bei 130—140° C im Trockenschrank getrocknet. Zur Kontrolle der Reinheit des so erhaltenen wasserfreien $MgOx_2$ wurde Mg durch Verbrennen des organischen Komplexes unter Zusatz von wasserfreier Oxalsäure als MgO bestimmt.

Angew. Substanz in g	Gef. MgO in g	Gef. % Mg	Theoret. % Mg berechnet für $MgOx_2$
0,2594	0,0322	7,49	7,78.

Desgleichen wurde Mg durch Abrauchen des $MgOx_2$ mit konzentrierter Schwefelsäure als Sulfat bestimmt.

Angew. Substanz in g	Gef. $MgSO_4$ in g	Gef. % Mg	Theoret % Mg berechnet für $MgOx_2$
0,1354	0,0520	7,76	7,78.

Bei der Anlagerung gasförmiger HCl färben sich die ursprünglich hell-gelblich-grünen Kristalle des Mg-Oxychinolats hellweißlich-gelb mit einem geringen Stich ins Braune. Sie zeigen somit einen deutlichen Farbunterschied dem hellgelben $(OxH_2)Cl$ gegenüber. Die Anlagerung findet nach der Gleichung

$$MgOx_2 + 4HCl = [Mg(OxH_2)_2]Cl_4$$

statt. Für die Aufnahme von HCl wurden folgende Zahlen erhalten:

Angew. Substanz in g	Aufgen. HCl in g	Gef. Mole HCl[8]	Theoret. Mole HCl
0,4990	0,2370	4,069	
0,4570	0,2180	4,087	4.

8. Formel für die Berechnung der gefundenen Mole HCl siehe Fußnote 5.

Der Gehalt dieser Verbindung an HCl ergab sich wie folgt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Mg(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1616	0,1906	30,01	
0,2020	0,2434	30,65	31,83.

Das $[Mg(OxH_2)_2]Cl_4$ erwies sich als eine sehr hygroskopische Substanz und nahm aus der Luft begierig Wasser auf. Hierdurch erklärt sich die Abweichung der gefundenen von den errechneten % HCl.

Ebenso dürfte die große Löslichkeit dieser Verbindung auch der Grund dafür sein, daß alle Versuche, sie nach einem der im allgemeinen Teil unter B 1 auf Seite 9 beschriebenen Verfahren zu erhalten, erfolglos blieben. Aus den Lösungen in wäßrigem Alkohol scheidet sich bei Zusatz von Aether bzw. Aceton stets nur Oxychinolinhydrochlorid aus.

Das pH wurde in m/100 Lösung zu 3,4 und in m/1000 Lösung zu 3,6 ermittelt.

b) *Die Verbindung $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4$.*

Das als Ausgangssubstanz benutzte $CaOx_2$ wurde aus einer Lösung von 1,35 g $CaCl_2$ und 3,5 g o-Oxychinolin hergestellt. Der erhaltene elfenbeinfarbene Niederschlag wurde über Nacht absitzen gelassen, darauf filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die wasserfreie Verbindung wurde durch Trocknen bei 105—110° C im Trockenschrank erhalten.

Im so erhaltenen $CaOx_2$ ergab sich der Ca-Gehalt durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure:

Angew. Substanz in g	Gef. $CaSO_4$ in g	Gef. % Ca	Theoret. % Ca berechnet für $CaOx_2$
0,1176	0,0494	12,36	
0,1388	0,0566	12,01	12,21.

Bei der HCl-Anlagerung färbt sich die Substanz hellweißlich mit einem geringen Stich ins Gelbe. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Angew. Substanz in g	Aufgen. HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,5472	0,2460	4,046	
0,5414	0,2344	3,897	4.

In dieser Verbindung $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4$ wurde HCl analytisch wie folgt bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1812	0,2060	28,92	
0,1438	0,1637	28,96	30,77.

$[Ca(OxH_2)_2]Cl_4$ ähnelt der entsprechenden Mg-Verbindung und ist ebenfalls sehr hygroskopisch, worauf auch gleichfalls die zu niedrig gefundenen % HCl zurückzuführen sein dürften.

c) *Die Verbindung $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$.*

Bei der Darstellung des kristallwasserhaltigen Ca-Oxychinolats wurde wie folgt vorgegangen:

2,5 g $CaCl_2$ wurden in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und in die siedende Lösung eine alkoholische Lösung von 3,5 g o-Oxychinolin gegeben. Darauf wurde mit wenig NH_3 versetzt und das Ganze über Nacht erkalten gelassen. Nach dem Abfiltrieren wurde mit kaltem Wasser gewaschen. Die ebenfalls elfenbeinfarbenen, sehr feinen Kristalle wurden bei 50° C an der Luft getrocknet. Hierin wurde Ca wie vorstehend als Sulfat bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $CaSO_4$ in g	Gef. % Ca	Theoret. % Ca berechnet für $CaOx_2 \cdot 1H_2O$
0,1396	0,0548	11,56	
0,1334	0,0534	11,78	11,57.

Beim Ueberleiten von HCl-Gas wird die Farbe heller mit einem geringen Stich ins Gelbe. Die Substanz wird krümelig unter geringer Volumenzunahme. Eine Wasserabgabe findet nicht statt. Für die Anlagerung wurden nachstehende Werte erhalten:

Angew. Substanz. in g	Aufgen. HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,3624	0,1588	4,160	
0,3270	0,1482	4.303	4.

HCl wurde wie folgt bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,1614	0,1872	29,51	
0,1772	0,2054	29,49	29,64.

Zur Kontrolle wurde neben der HCl-Bestimmung noch eine Ca-Bestimmung durchgeführt. Hierbei wurden gefunden:

Angew. Substanz in g	Gef. $CaSO_4$ in g	Gef. % Ca	Theoret. % Ca berechnet für $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,1100	0,0292	7,81	8,14.

Hierdurch wurde eindeutig bewiesen, daß die Ca-Verbindung bei der Anlagerung das Kristallwasser nicht abgibt.

Das pH war in m/100 Lösung 3,4 und in m/1000 Lösung 3,6.

d) *Die Verbindung $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$.*

Die Verbindung $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ wurde als hellgelblicher kristalliner Niederschlag beim Versetzen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$ mit Aether erhalten. Der noch äther-feuchte Niederschlag wurde im Vacuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Die HCl-Bestimmung ergab nachstehende Werte:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1762	0,1954	28,21	
0,1278	0,1430	28,47	28,59.

Außerdem wurde zur Kontrolle das Ca als Sulfat bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $CaSO_4$ in g	Gef. % Ca	Theoret. % Ca berechnet für $[Ca(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1496	0,0400	7,87	7,85.

Das pH wurde in m/10 Lösung zu 3,3, in m/100 Lösung zu 3,4 und in m/1000 Lösung zu 3,6 ermittelt.

e) *Die Verbindung $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$.*

Bei der Darstellung der Verbindung $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ wurde von der Verbindung $SrOx_2 \cdot 2H_2O$ ausgegangen. $SrOx_2 \cdot 2H_2O$ fällt als hell-gelblich-grüner, grobkristalliner Niederschlag beim Versetzen einer auf etwa 80° C erhitzten Lösung von 2,7 g $SrCl_2$ mit einer alkoholischen Lösung von 2,9 g o-Oxychinolin, die mit wenig NH_3 versetzt war, aus. Aus der Lösung scheiden sich schon in der Hitze und stärker beim Erkalten die oben beschriebenen Kristalle ab. Ammonchlorid wirkt in noch stärkerem Maße lösend als dies beim $CaOx_2$ der Fall ist (Vgl. Berg (1)). Die Kristalle wurden nach dem Stehenlassen über Nacht abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Es wurde zunächst versucht, die wasserfreie Verbindung $SrOx_2$ durch Erhitzen im Trockenschrank bei 130° C oder bei 105—110° C zu erhalten. In beiden Fällen färbten sich die anfangs gelblich-grünen Kristalle mehr und mehr dunkler, bis zum Schluß schwarze glitzernde Kristalle zurückblieben. Eine Gewichtskonstanz konnte in keinem Falle, selbst nicht bei tagelangem Trocknen im Trockenschrank bei den genannten Temperaturen erhalten werden. Vielmehr wurde die Substanz, nachdem ein gewisser Tiefpunkt in der Gewichtsabnahme erreicht war, von Mal zu Mal wieder schwerer, um dann ständig mit ihrem Gewicht zu schwanken. Da es sich hierbei offenbar um Zersetzungsprodukte handelte, wurde die Substanz nicht näher untersucht.

Die Verbindung $SrOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde durch Trocknen des Fällungsniederschlages an der Luft bei + 50° C bis zur Gewichtskonstanz bzw. durch wochenlanges Stehen im Chlorcalcium-Exsiccator erhalten.

Sr wurde teils als $SrCO_3$ durch Verbrennen der organischen Substanz unter Zusatz von Oxalsäure

Angew. Substanz in g	Gef. $SrCO_3$ in g	Gef. % Sr	Theoret. % Sr berechnet für $SrOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1232	0,0440	21,20	21,28,

teils durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure als Sulfat

Angew. Substanz in g	Gef. $SrSO_4$ in g	Gef. % Sr	Theoret. % Sr berechnet für $SrOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1606	0,0716	21,27	21,28

bestimmt.

Beim Ueberleiten von HCl-Gas geht die Farbe der ursprünglich hellgelblich-grünen Kristalle $SrOx_2 \cdot 2H_2O$ in hell-gelbbraun über. Die Reaktion geht unter ziemlicher Wärmeentwicklung vor sich. Auch findet hierbei eine geringe Wasserabgabe statt, die sich durch einen entsprechenden Beschlag im Reagierrohr über dem Schiffchen, in dem sich die Substanz befindet, zu erkennen gibt. Jedoch wird das abgegebene Wasser wieder aufgenommen, so daß sich die Gesamt-Reaktion auf Grund des Analysenergebnisses in bekannter Weise nach der Gleichung

$$SrOx_2 \cdot 2H_2O + 4HCl = [Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$$

vollzieht. Die Wasserabgabe ist offenbar nicht konstitutionell bedingt, sondern lediglich eine Folge der auftretenden Reaktionswärme.

HCl wurde wie folgt aufgenommen:

Angew. Substanz in g	Aufgen. HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
1,2796	0,4400	3,883	
0,9646	0,3410	3,992	4.

In dem so erhaltenen $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ wurde HCl mit folgenden Werten:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1558	0,1616	26,39	
0,1378	0,1414	26,11	26,16,

sowie Sr als Sulfat:

Angew. Substanz in g	Gef. $SrSO_4$ in g	Gef. % Sr	Theoret. % Sr berechnet für $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1668	0,0542	15,50	
0,2932	0,0968	15,79	15,71

bestimmt.

$[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ ist gleich den entsprechenden übrigen Erdalkali-Verbindungen hygroskopisch. Das pH wurde in m/100 Lösung zu 3,4, in m/1000 zu 3,6 ermittelt.

Beim Umkristallisieren der durch Anlagerung von gasförmigem Chlorwasserstoff an $SrOx_2 \cdot 2H_2O$ erhaltenen Verbindung aus Alkohol-Aether-Lösung wurde dieselbe Verbindung $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ mit 2 Molekülen Kristallwasser zurückerhalten, was die folgenden Bestimmungen beweisen:

HCl-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1184	0,1214	26,08	26,16.

Sr-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. $SrSO_4$ in g	Gef. % Sr	Theoret. % Sr berechnet für $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1218	0,0400	15,67	15,71.

Bei wochenlangem Stehen im Chlorcalcium-Exsiccator gibt diese Verbindung ein Mol Kristallwasser ab. In der so erhaltenen Verbindung $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$ wurde HCl zu

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,1644	0,1720	26,68	
0,0200	0,2106	26,79	27,03,

Sr zu

Angew. Substanz in g	Gef. $SrSO_4$ in g	Gef. % Sr	Theoret. % Sr berechnet für $[Sr(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,1250	0,0436	16,64	16,24

gefunden.

Das Wasser in dieser Verbindung dürfte hiernach, in Uebereinstimmung mit der entsprechenden Beobachtung bei der Anlagerung, nicht im Komplex, sondern nur verhältnismäßig lose gebunden sein.

Das pH wurde mit den gleichen Ergebnissen wie in der durch Anlagerung erhaltenen Verbindung auch in der durch Umkristallisieren gewonnenen Verbindung übereinstimmend in m/10 Lösung zu 3,3, in m/100 Lösung zu 3,4 und in m/1000 Lösung zu 3,6 ermittelt.

f) *Die Verbindung* $[Ba(OxH_2)_4]Cl_6 \cdot 2H_2O$.

Eine den übrigen Erdalkali-Verbindungen entsprechende Verbindung des Ba mit 2 Mol o-Oxychinolin war bisher nicht beschrieben. Trotzdem wurde versucht, eine solche herzustellen. Dies gelang zwar nicht, es konnte aber eine Verbindung erhalten werden, die auf 1 Atom Ba 4 Mole o-Oxychinolin enthält, und der auf Grund der Analysenergebnisse und ihres Verhaltens bei der Anlagerung von HCl die Formel

$$\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\ \ Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O$$

zukommt. Es handelt sich hier also um eine dem Typ $MeOx_2$ ähnliche Verbindung, deren Komplex jedoch außerdem noch 2 Mol Oxychinolin OxH gebunden enthält. Das Ba zeigt sich also hier koordinativ 8-wertig. Dieses Verhalten erklärt sich leicht durch den großen Ionenradius des Ba.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde in analoger Weise vorgegangen wie bei der Verbindung $SrOx_2 \cdot 2H_2O$. Schon in der Hitze und stärker beim Erkalten scheidet sich das $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\ \ Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O$ als schwach grau-grünlich-gelber kristalliner Niederschlag ab, der wenig in Wasser löslich ist. Die wäßrige Lösung reagiert neutral (pH = 6,9).

In der bei 50° C an der Luft getrockneten Verbindung wurde Ba als Sulfat bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $BaSO_4$ in g	Gef. % Ba	Theoret. % Ba berechnet $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\ \ Ox_2\end{matrix}\right] \cdot 2H_2O$
0,1725	0,0548	18,69	
0,1422	0,0442	18,29	18,27

Die Verbindung ist wenig temperatur-beständig. Schon beim Erhitzen im Trockenschrank bei 105—110° C färbt sie sich unter Zersetzung langsam rötlich-braun. Eine Gewichtskonstanz konnte ähnlich wie bei der Sr-Verbindung nicht erhalten werden. Jedoch gelang es, die kristallwasserfreie Verbindung durch wochenlanges Trocknen im Chlorcalcium-Exsiccator zu erhalten, wie folgende Analysendaten beweisen:

Angew. Substanz in g	Gef. $BaSO_4$ in g	Gef. % Ba	Theoret. % Ba berechnet $\left[\begin{matrix}(OxH)_2\\ Ba\ \ Ox_2\end{matrix}\right]$
0,1184	0,0386	19,19	19,20.

Eine Anlagerung von HCl-Gas wurde nur bei der kristallwasserhaltigen Verbindung versucht. Beim Ueberleiten von HCl färbt sie sich unter Volumenzunahme hell-gelblich-weiß. Die Anlagerungsversuche ergaben:

Angew. Substanz in g	Aufgen. HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,9672	0,2908	6,197	
0,8140	0,2490	6,305	6.

In der so erhaltenen Verbindung $[Ba(OxH_2)_4]Cl_6 \cdot 2H_2O$ wurde das Ba in üblicher Weise als Sulfat mit folgenden Ergebnissen bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $BaSO_4$ in g	Gef. % Ba	Theoret. % Ba berechnet für $[Ba(OxH_2)_4]Cl_6 \cdot 2H_2O$
0,1500	0,0362	14,20	
0,1482	0,0352	13,98	14,16.

Die HCl-Bestimmung lieferte die Werte:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Ba(OxH_2)_4]Cl_6 \cdot 2H_2O$
0,1178	0,1032	22,29	
0,1648	0,1444	22,29	22,55.

$[Ba(OxH_2)_4]Cl_6 \cdot 2H_2O$ zeigt in seinem Verhalten keinerlei Besonderheiten gegenüber den entsprechenden anderen Erdalkali-Verbindungen. Das pH war in m/100 Lösung 3,4, in m/1000 Lösung 3,5.

Versuche, diese Verbindung auch aus einer Alkohol-Aether-Lösung zu erhalten, scheiterten an der Schwerlöslichkeit des $BaCl_2$ in Alkohol.

3. Die Verbindungen der Schwermetall-Reihe Zn, Cd, Hg.

a) *Die Verbindung $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$.*

Bei der Darstellung der zunächst als Ausgangssubstanz benutzten Verbindung $ZnOx_2$ wurde entsprechend den Angaben von Berg (l. c.) vorgegangen.

In der wasserfreien Verbindung wurde Zn als ZnO durch Verbrennen des organischen Komplexes unter Zusatz von Oxalsäure bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. ZnO in g	Gef. % Zn	Theoret. % Zn berechnet für $ZnOx_2$
0,1488	0,0346	18,68	18,49.

Das Zinkoxychinolat $ZnOx_2$ färbt sich beim Ueberleiten von HCl-Gas hell-gelblich-weiß. Es lagert dabei 4 Mole HCl an:

Angew. Substanz in g	Aufgen. HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,1504	0,0626	4,035	
0,8812	0,3620	3,986	4.

In dem so erhaltenen $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$ wurden folgende Werte für HCl gefunden:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$
0,2080	0,2392	29,25	
0,2342	0,2696	29,28	29,21.

Bei der Darstellung der Verbindung $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$ durch Auskristallisierenlassen aus einer Alkohol-Aether-Lösung (Verfahren siehe im Allgemeinen Teil unter B 1 auf Seite 9) wurde das Salz in schön ausgebildeten, schwach gelblich-weißen, glänzenden Kristallen erhalten.

In der aus Alkohol-Aether-Lösung erhaltenen Verbindung wurde HCl mit nachstehenden Werten bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1478	0,1694	29,16	
0,1679	0,1920	29,10	29,21.

Um zu sehen, ob das Kristallwasser bei der Verbindung $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ irgendwelche konstitutionelle Funktionen hat, bzw. wie sich das Kristallwasser bei der HCl-Anlagerung verhält, wurde die Verbindung $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ nach dem eingangs geschilderten Verfahren erneut dargestellt, jedoch lediglich im Chlorcalcium-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz gebracht. Ihre Zusammensetzung $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ ergab sich aus folgenden Zn-Bestimmungen:

Angew. Substanz in g	Gef. ZnO in g	Gef. % Zn	Theoret. % Zn berechnet für $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1512	0,0312	16,58	
0,1376	0,0282	16,46	16,78.

Bei der Anlagerung reagierte $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ unter starker Wärmeentwicklung und Wasserabgabe, die sich durch einen starken Beschlag an der Wandung des Reagierrohres oberhalb des Schiffchens kund tat.

Bei der Anlagerung wurden nachstehende Werte erhalten:

Angew. Substanz in g	Gewichtszunahme[9] b. d. Anlagerung in g	Gef. Mole[10] HCl	Theoret. Mole HCl
0,7564	0,2116	3,977	
0,7104	0,2006	4,005	4.

9. Die Gewichtszunahme bei der Anlagerung stellt die Gewichtsdifferenz zwischen dem aufgenommenen Chlorwasserstoff und dem dabei abgegebenen Kristallwasser dar.

10. Die gefundenen Mole HCl wurden für die Anlagerung von HCl unter gleichzeitiger Abgabe von Kristallwasser errechnet unter entspre-

Auch auf diesem Wege wurde also die wasserfreie Verbindung $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$ erhalten, was auch die nachstehenden HCl-Bestimmungen bestätigen:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$
0,2666	0,3052	29,12	
0,1800	0,2070	29,26	29,21

Außerdem wurde zur Kontrolle Zn als ZnO mit folgenden Werten bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. ZnO in g	Gef. % Zn	Theoret. % Zn berechnet für $[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1954	0,0314	12,91	13,10.

$[Zn(OxH_2)_2]Cl_4$ ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist gelb-grün. Das pH wurde sowohl in der durch Anlagerung erhaltenen Verbindung als auch in der durch Auskristallisierenlassen erhaltenen Verbindung bei beiden übereinstimmend in m/100 Lösung zu 3,2 und in m/1000 Lösung zu 3,5 ermittelt.

b) *Die Verbindung $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$..*

Die Verbindung $CdOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde aus $CdCO_3$ und o-Oxychinolin hergestellt. Die aus der Lösung ausfallenden rein gelben Kristalle wiesen nach dem Trocknen im Vacuum-Exsiccator die

---

chender Abwandlung der allgemeinen Formel für die HCl-Anlagerung (siehe Fußnote 5 auf Seite 13) nach:

$$x = \frac{[(MeOx_2 \cdot nH_2O) \cdot (E + D)] - [MeOx_2 \cdot E]}{HCl \cdot E}$$

Hierbei bedeutet:

x = gefundene Mole HCl
$(MeOx_2 \cdot nH_2O)$ = Molekulargewicht des angewandten kristallwasserhaltigen Metalloxychinolats
$MeOx_2$ = Molekulargewicht des entsprechenden kristallwasserfreien Metalloxychinolats
E = angewandte Substanz in g
D = Gewichtszunahme bei der Anlagerung in g
HCl = Molekulargewicht von HCl.

formelrichtige Zusammensetzung des kristallwasserhaltigen Komplexes $CdOx_2 \cdot 2H_2O$ mit 25,75% Cd auf. Die Cd-Bestimmung erwies sich wegen der Flüchtigkeit des bei der Verbrennung des organischen Komplexes intermediär sich bildenden Cd-Metalles als schwierig. Jedoch gelang es, durch wiederholtes vorsichtiges Abrauchen der Verbindung mit konz. H_2SO_4 brauchbare Werte zu erhalten. Als bequemer und genauer erwies sich jedoch die Methode, Cd als $CdOx_2$ zu bestimmen, die auch in späteren Analysen — siehe weiter unten — Anwendung fand.

In dem Komplex $CdOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde Cd als Sulfat bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $CdSO_4$ in g	Gef. % Cd	Theoret. % Cd berechnet für $CdOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1256	0,0588	25,24	25,75.

Beim Ueberleiten von HCl-Gas reagiert die gelbe Verbindung in der beim Zn angegebenen Weise unter Wärmeentwicklung und starker Wasserabgabe. Die Farbe wird merklich heller bis *weiß*-gelb. Es wurden folgende Werte erhalten:

Angew. Substanz in g	Gewichtszunahme[9] b. d. Anlagerung in g	Gef. Mole[10] HCl	Theoret. Mole HCl
0,9840	0,2362	3,863	
0,7825	0,1875	3,857	4.

In dem so erhaltenen Chlorid $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$ wurde HCl mit nachstehenden Ergebnissen bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$
0,2290	0,2408	26,75	
0,2262	0,2346	26,39	26,70.

Außerdem ergab sich der Cd-Gehalt (als Sulfat) wie folgt:

Angew. Substanz in g	Gef. $CdSO_4$ in g	Gef. % Cd	Theoret. % Cd berechnet für $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1416	0,0532	20,26	20,57.

Auch das Cd liefert gleich dem Zn nach dem Kristallisationsverfahren aus Alkohol-Aether-Lösung ein gut kristallisiertes gelbes

Salz, das nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$ hat, was nachstehende Analysen beweisen:

HCl-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,2304	0,2326	25,68	
0,1587	0,1600	25,65	25,84.

Cd-Bestimmung als Sulfat:

Angew. Substanz in g	Gef. $CdSO_4$ in g	Gef. % Cd	Theoret. % Cd berechnet für $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,1538	0,0570	19,70	
0,1386	0,0508	19,76	19,92.

Das Kristallwasser dieser Verbindung ist jedoch sehr lose gebunden. Denn schon beim Trocknen im Chlorcalcium-Exsiccator wird es leicht vollkommen abgegeben. Eine Trocknung im Trockenschrank bei einer Temperatur von 130° C wurde zwar versucht, erwies sich aber als unmöglich, da sich die Substanz bereits bei dieser Temperatur zersetzt. Es entweichen dabei gelbe, nach o-Oxychinolin riechende Dämpfe. Die Kristalle färben sich heller. Da offenbar eine Zersetzung vorlag, wurden diese Produkte nicht weiter untersucht.

In der durch Trocknen im Chlorcalcium-Exsiccator erhaltenen kristallwasserfreien Verbindung $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$ (aus Alkohol-Aether gewonnen) wurden Cd und HCl in der gleichen Einwage wie folgt bestimmt:

$[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$ wurde in Wasser gelöst, mit wenig Essigsäure angesäuert und auf etwa 80° C erhitzt. Hierzu wurden wenig alkoholische o-Oxychinolin-Lösung und Ammoniak bis zur neutralen Reaktion gegeben. Bereits in der Hitze und vollständig beim Erkalten scheidet sich (vgl. Berg, l. c.) $CdOx_2 \cdot 2H_2O$ in gut filtrierbarer, kristalliner Form ab. Das ausgeschiedene $CdOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde nach dem Stehen über Nacht durch einen Goochtiegel abfiltriert und im Trockenschrank bei 130° C bis zur Gewichtskonstanz

getrocknet. Cd wurde so als $CdOx_2$ (28,7% Cd, log f : 44818)[11] und HCl im Filtrat als AgCl in bekannter Weise bestimmt.

Für die einzelnen Bestimmungen wurden folgende Werte erhalten:

Cd-Bestimmung (als $CdOx_2$):

Angew. Substanz in g	Gef. $CdOx_2$ in g	Gef. % Cd	Theoret. % Cd berechnet für $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1658	0,1220	20,65	
0,1604	0,1164	20,37	20,57.

HCl-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1682	0,1776	26,86	
0,1604	0,1684	26,71	26,70.

Das pH wurde in der in verschiedener Weise (Anlagerung, Auskristallisation) erhaltenen Verbindung $[Cd(OxH_2)_2]Cl_4$ übereinstimmend für m/100 Lösung zu 3,2 und für m/1000 Lösung zu 3,5 bestimmt.

c) *Die Verbindung $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$.*

Da die Metalle Zn und Cd mit auffallender Leichtigkeit Verbindungen des Typs $[Me(OxH_2)_2]Cl_4$ lieferten, war zunächst nicht einzusehen, warum das nächste Homologe in dieser Reihe, das Hg, nicht eine gleiche Verbindung geben sollte. Berg (l. c.) hatte bereits eine Verbindung von der Formel $HgOx \cdot 2H_2O$ beschrieben, ohne jedoch anzugeben, auf welche Weise diese Verbindung erhalten war. Ich versuchte daher, zunächst diese Verbindung herzustellen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen Verbindungen aus Hg und o-Oxychinolin mit verschiedenem Hg-Gehalt und von rot über orange bis hellgelb wechselnden Farben erhalten wurden, gelang es, eine Substanz der ungefähren Zusammensetzung $HgOx_2 \cdot 2H_2O$ herzustellen. Bereits bei den in den vorerwähnten

11. R. Berg (l. c.) gibt — offenbar irrtümlicherweise — für die Verbindung $CdOx_2$ ein Gehalt von 26,29% Cd an.

vergeblichen Versuchen gewonnenen Substanzen konnte ich feststellen, daß diese Verbindungen HCl, und zwar pro 1 Atom Hg 2 oder 4 Mol HCl anlagerten. Auch gelang es, schon aus diesen formelmäßig nicht genau zu definierenden Substanzen durch Behandlung mit konz. HCl und Auskristallisierenlassen aus einer Alkohol-Aether-Lösung nach dem bereits beschriebenen Verfahren eine Verbindung $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$ zu erhalten. Die Annahme lag also nahe, daß es auch eine Verbindung $HgOx_2$ geben müsse. Diese Vermutung erwies sich, wie vorstehend erwähnt, als zutreffend.

Löst man nämlich $HgCl_2$ in kaltem Wasser und fügt zu dieser Lösung eine aequimolekulare alkoholische o-Oxychinolin-Lösung tropfenweise hinzu, so fällt augenblicklich ein gelber käsiger Niederschlag aus, der nach dem Stehenlassen über Nacht kristallin wird. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen.

Nach den späteren Analysenergebnissen und ihrem Verhalten bei der Anlagerung von gasförmigem HCl war dieser so erhaltenen Verbindung die Formel $HgOx_2 \cdot 2H_2O$ zuzuerkennen. Die Hg-Bestimmung dieser Verbindung wie auch ihres Anlagerungsproduktes ergab jedoch übereinstimmend eine Mehrmenge an Hg von etwa 1%. Da es sich bei dieser verhältnismäßig geringen Mehrmenge an Hg offenbar um eine Verunreinigung handelte, die die Anlagerungsversuche mit HCl-Gas nicht merklich störte, und da außerdem weitere Versuche zur Rein-Darstellung der Verbindung, auch wenn sie Erfolg gehabt hätten, nichts Neues bringen konnten, wurden diese Versuche abgebrochen, zumal es gelang, die Verbindung $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$ aus alkohol-aetherischer Lösung formelrichtig zu erhalten.

In der lufttrockenen Verbindung $HgOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde das Hg als Sulfid in bekannter Weise mit folgenden Ergebnissen bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. HgS in g	Gef. % Hg	Theoret. % Hg berechnet für $HgOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1640	0,0760	39,85	
0,1586	0,0728	39,58	38,23.

Der Wassergehalt wurde durch Trocknen der wasserhaltigen Verbindung bei 50° C wie folgt ermittelt:

Angew. Substanz in g	Abgegebenes H_2O in g	Gef. Mole H_2O	Theoret. Mole H_2O
0,8692	0,0058	1,944	2.

Außerdem wurde Hg in der bei 50° C getrockneten Verbindung wie folgt bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. HgS in g	Gef. % Hg	Theoret. % Hg berechnet für $HgOx_2$
0,1384	0,0678	42,24	41,05.

Auch hier zeigte sich wieder, wie bereits diskutiert, eine Mehrmenge von rd. 1% Hg.

Die Anlagerung gasförmiger HCl an die wasserhaltige Verbindung, bei der zwar die Farbe heller wurde, eine durch Wasserbeschlag wahrnehmbare Wasserabgabe jedoch nicht festgestellt werden konnte, erfolgte, wie die nachstehenden Daten erweisen, dennoch unter Abgabe des Kristallwassers:

Angew. Substanz in g	Gewichtszunahme[9] b. d. Anlagerung in g	Gef. Mole[10] HCl	Theoret. Mole HCl
1,0208	0,2024	3,842	
0,8400	0,1666	3,843	4.

Die so erhaltene Verbindung $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$ wurde unter Zugabe von wenig verdünnter H_2SO_4 und Erwärmen bis zum Sieden in Wasser gelöst. In der Lösung wurde HgS durch Einleiten von H_2S ausgefällt, im Goochtiegel abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 130° C im Trockenschrank gewogen. Im durch Kochen von H_2S befreiten Filtrat wurde das Cl als AgCl bestimmt. Es wurden folgende Werte erhalten:

Hg-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. HgS in g	Gef. % Hg	Theoret. % Hg berechnet für $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1792	0,0680	32,71	
0,1784	0,0678	32,77	31,61.

HCl-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1792	0,1636	23,22	
0,1784	0,1606	22,90	22,99.

Die eben beschriebene Verbindung $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$ konnte ich außerdem sowohl durch Umkristallisieren des Anlagerungsproduktes aus alkohol-aetherischer Lösung als auch nach dem bei Zn beschriebenen Verfahren durch Behandlung der Verbindung $HgOx_2 \cdot 2H_2O$ mit Salzsäure, Alkohol und Aether erhalten. Die Analysenergebnisse waren folgende:

Hg-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. HgS in g	Gef. % Hg	Theoret. % Hg berechnet für $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1610	0,0588	31,49	
0,2064	0,0760	31,75	31,61.

HCl-Bestimmung:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1700	0,1534	22,96	
0,2064	0,1860	22,93	22,99.

$[Hg(OxH_2)_2]Cl_4$ löst sich relativ schwer in kaltem Wasser, leichter beim Erwärmen, beim Zusatz von Säuren löst es sich leicht. Aus der Lösung wird mit NH_3 — wie bereits im allgemeinen Teil gesagt — Quecksilberoxychinolat ausgefällt, das sich jedoch im Ueberschuß von NH_3 wieder zu einer gelben Lösung auflöst.

In der gelben wäßrigen Lösung wurde das pH in m/100 Lösung zu 2,9 und in m/1000 Lösung zu 3,5 bestimmt.

4a. *Die Verbindung $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4$.*

Die als Ausgangssubstanz verwendete wasserfreie Verbindung $PbOx_2$ wurde zunächst entsprechend den Angaben von R. Berg (l. c.) dargestellt. In der bei 105° C im Trockenschrank getrockneten Verbindung wurde das Pb zur Kontrolle als Sulfat bestimmt.

Angew. Substanz in g	Gef. $PbSO_4$ in g	Gef. % Pb	Theoret. % Pb berechnet für $PbOx_2$
0,2368	0,1433	41,35	41,84.

Beim Trocknen ändert sich die anfangs hellgelbe Farbe nach orange-gelb. Die Substanz war im Gegensatz zu der später unter b) beschriebenen wasserhaltigen Verbindung $PbOx_2 \cdot 1H_2O$ ausgesprochen feinpulverig. Aus diesem Grunde reagierte sie auch mit gasförmiger HCl äußerst heftig, bisweilen sogar unter Zersetzung. Auch erwies sie sich als besonders empfindlich gegen feuchten, d. h. nicht genügend getrockneten Chlorwasserstoff. Die Anlagerung ergab folgende Daten:

Angew. Substanz in g	Angelagerte HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,1412	0,0419	4,031	
0,1232	0,0355	3,914	4.

Bei der Anlagerung färbt sich die hell-orange-gelbe Verbindung deutlich heller bis nahezu weiß mit einem Stich ins Gelbe. Die HCl-Bestimmung im Anlagerungsprodukt $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4$ ergab folgende Werte:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1160	0,1012	22,20	
0,1276	0,1116	22,25	22,75.

$[Pb(OxH_2)_2]Cl_4$ löst sich leicht in Wasser zu einer schwach gelb gefärbten Lösung. In der wäßrigen Lösung wurde das pH in m/100 Lösung zu 3,2 und in m/1000 Lösung zu 3,5 ermittelt.

4b. *Die Verbindung $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$.*

Fällt man das $PbOx_2$ nicht wie unter a) beschrieben in ammoniakalischer Lösung, sondern in essigsaurer Lösung, so wird die Fällung zwar nicht quantitativ, dafür kristallisiert aber die Verbindung in prächtigen, schön ausgebildeten Kristallen von goldgelber Farbe mit 2 Mol Kristallwasser aus. Es wurde hierbei wie folgt vorgegangen:

4 g Bleiacetat wurden in Wasser unter Zugabe von wenig Essigsäure gelöst und zum Sieden erhitzt. Hierzu wurde eine alkoholische Lösung von 2,5 g o-Oxychinolin gegeben. Beim Erkalten kristalli-

siert dann $PbOx_2 \cdot 2H_2O$ in goldgelben Kristallen aus. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde Pb wie folgt bestimmt:

a) Durch Verbrennen des organischen Komplexes unter Zugabe von Oxalsäure zu PbO:

Angew. Substanz in g	Gef. PbO in g	Gef. % Pb	Theoret. % Pb berechnet für $PbOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1954	0,0824	39,15	39,00.

b) durch Abrauchen des Komplexes mit konz. H_2SO_4 als Sulfat:

Angew. Substanz in g	Gef. $PbSO_4$ in g	Gef. % Pb	Theoret. % Pb berechnet für $PbOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1292	0,0730	38,78	39,00.

Beim Trocknen an der Luft bei + 50° C gibt die Verbindung 1 Mol Kristallwasser ab. In der so erhaltenen Verbindung $PbOx_2 \cdot 1H_2O$ wurden bei der Pb-Bestimmung folgende Ergebnisse erhalten:

a) Bestimmung als PbO:

Angew. Substanz in g	Gef. PbO in g	Gef. % Pb	Theoret. % Pb berechnet für $PbOx_2 \cdot 1H_2O$
0,1662	0,0724	40,44	40,37.

b) Bestimmung als Sulfat:

Angew. Substanz in g	Gef. $PbSO_4$ in g	Gef. % Pb	Theoret. % Pb berechnet für $PbOx_2 \cdot 1H_2O$
0,1230	0,0728	40,44	40,37.

Beim weiteren Trocknen bei 105—110° C im Trockenschrank gibt $PbOx_2 \cdot 1H_2O$ auch das letzte Mol Kristallwasser ab. Lagert man an diese wasserfreie kristalline Verbindung $PbOx_2$ gasförmige HCl an, so tritt die auffallende Farbveränderung wie bei der unter a) beschriebenen Verbindung nicht mehr auf. Vielmehr bleibt die gelbe Farbe erhalten, sie wird nur unwesentlich heller. Auch die große Empfindlichkeit gegen HCl, insbesonders feuchte HCl, wurde

nicht mehr beobachtet. Hieraus ist zu schließen, daß die Farbe und die Empfindlichkeit gegen HCl lediglich eine Folge des Dispersionsgrades ist.

Bei der eben beschriebenen HCl-Anlagerung an die entwässerte Verbindung $PbOx_2$ wurden folgende Werte erzielt:

Angew. Substanz in g	Angelagerte HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,3556	0,1674	4,329	4.

In gleicher Weise wurde an die Verbindung $PbOx_2 \cdot 1H_2O$ HCl angelagert. Auch hier wurde die ursprünglich kräftig gold-gelbe Farbe nur langsam heller bis ausgesprochen hell-gelb mit einem kleinen Stich ins Grüne. Bei der Anlagerung konnten folgende Werte erhalten werden:

Angew. Substanz in g	Angelagerte HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
1,2270	0,3594	4,123	
0,8196	0,2474	4,249	4.

Wie aus der Anlagerung und den nachstehenden Analysen hervorgeht, gibt $PbOx_2 \cdot 1H_2O$ sein Kristallwasser bei der Anlagerung nicht ab. In der so erhaltenen Verbindung $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$ wurde Pb als Sulfat wie folgt bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $PbSO_4$ in g	Gef. % Pb	Theoret. % Pb berechnet für $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,2298	0,1016	31,52	31,44.

Desgleichen wurde in bekannter Weise HCl bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,2200	0,1916	22,16	
0,1890	0,1618	21,78	22,13.

In der wäßrigen Lösung wurde das pH mit den gleichen Ergebnissen wie unter a), nämlich in m/100 Lösung zu 3,2 und in m/1000 Lösung zu 3,5 ermittelt.

Die Versuche, die Verbindung $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4$ auch durch Umkristallisieren bzw. Einwirkung von wäßriger HCl auf $PbOx_2$ und Auskristallisierenlassen aus Alkohol-Aether-Lösung herzustellen, führten zu keinem Erfolge, stets scheidet sich dabei $PbCl_2$ aus, was in der Schwerlöslichkeit des $PbCl_2$, besonders in Alkohol, eine hinreichende Erklärung findet.

Daß es sich trotzdem bei den Verbindungen $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4$ und $[Pb(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$ um wirkliche Verbindungen und nicht um aequimolekulare Gemische handelt, ist aus ihrer Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser einwandfrei zu schließen, ferner daraus, daß der Komplex auch in Lösung erhalten bleibt. Ein andernfalls zu erwartendes Ausfallen von $PbCl_2$ konnte nämlich nicht beobachtet werden.

5. *Die Verbindungen der Schwermetallreihe Co, Ni und Cu.*

a) *Die Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$.*

Die als Ausgangssubstanz benutzte Verbindung $CoOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde entsprechend den Angaben von Berg (l. c.) aus einer neutralen Lösung von $CoCl_2$ mit o-Oxychinolin ausgefällt. In den im Vacuum-Exsiccator getrockneten orange-farbenen Kristallen des $CoOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde Co durch mehrfaches Abrauchen mit konz. H_2SO_4 als Sulfat bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $CoSO_4$ in g	Gef. % Co	Theoret. % Co berechnet für $CoOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1540	0,0620	15,45	
0,1144	0,0462	15,36	15,39.

Bei der HCl-Anlagerung färbt sich die orangefarbene Verbindung unter starker Erwärmung und Wasserabgabe — das Wasser setzte sich als Beschlag oberhalb des Schiffchens im Reaktionsrohr ab — kräftig blau-grün. Für die Anlagerung wurden folgende Werte erhalten:

Angew. Substanz in g	Gewichtszunahme[9] b. d. Anlagerung in g	Gef. Mole[10] HCl	Theoret. Mole HCl
0,9798	0,2740	3,926	
0,8906	0,2494	3,930	4.

In der so erhaltenen Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$ wurde Co wie vorstehend als Sulfat bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $CoSO_4$ in g	Gef. % Co	Theoret. % Co berechnet für $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1960	0,0598	11,60	
0,1158	0,0370	12,15	11,98.

Desgleichen wurde der HCl-Gehalt wie folgt ermittelt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$
0,2000	0,2324	29,56	
0,1956	0,2264	29,45	29,59.

Beim Stehen an der Luft nimmt $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$ ohne Farbveränderung an Gewicht zu. Die Gewichtszunahme:

Angew. Substanz in g	Gewichtszunahme in g	Gef. Mole H_2O	Theoret. Mole H_2O
0,1960	0,0018	0,2512	0,2500

entspricht somit der Aufnahme von 0,25 Mol H_2O.

Bei dem Versuch, die Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$ auch aus Alkohol-Aether-Lösung zu erhalten, kristallisierte die Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 3H_2O$ in prächtigen blau-grünen Kristallen mit 3 Mol Kristallwasser aus, wie nachstehende Co-Bestimmungen beweisen:

Angew. Substanz in g	Gef. $CoSO_4$ in g	Gef. % Co	Theoret. % Co berechnet für $[Co(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 3H_2O$
0,1248	0,0350	10,67	
0,1202	0,0340	10,78	10,78

Bei längerem Trocknen im Vacuum-Exsiccator wird das Kristallwasser jedoch bis auf 1 Mol abgegeben, so, daß die Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$ als beständigste Form zurückbleibt. In der Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$ wurde Co als Sulfat bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $CoSO_4$ in g	Gef. % Co	Theoret. % Co berechnet für $[Co(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,1708	0,0506	11,27	
0,1288	0,0386	11,40	11,54.

Bei der HCl-Bestimmung wurden nachstehende Werte erhalten:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Co(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 1H_2O$
0,1954	0,2196	28,44	
0,1606	0,1818	28,80	28,55.

Uebergießt man die Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$ oder $[Co(OxH_2)_2Cl_4 \cdot 1H_2O$ mit konz. H_2SO_4, so entweicht unter Aufschäumen HCl und die blau-grünen Kristalle werden zu einer roten Lösung gelöst. Versetzt man diese Lösung vorsichtig unter Kühlen mit Alkohol oder Alkohol-Aether, so färbt sie sich wieder grün. Versetzt man dagegen die rote, konz. schwefelsaure Lösung mit Aceton, so scheiden sich rosa-farbene Kristalle von $CoSO_4$ ab.

Nach diesen Versuchen ist das Chlor in der Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$ als ionogen gebunden anzusehen. Dafür spricht auch, daß beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat das gesamte Chlor augenblicklich als AgCl ausfällt. Auf Grund dieser Beobachtung erscheint die Annahme naheliegend — entgegen den bisherigen Beobachtungen beim Co, nach denen nur koordinativ 6-zähige Verbindungen stabil sein sollen — daß bei der vorliegenden Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$ das Co auch koordinativ 4-wertig auftreten kann. Trotzdem ist die Möglichkeit nicht ganz auszuschließen, daß 2 Moleküle HCl, wenn auch sehr lose, d. h. leicht hydrolisierbar, innerhalb des Komplexes gebunden sind, so daß die koordinative 6-Wertigkeit des Co auch in diesem Falle gewahrt bliebe. Dann wäre allerdings die vorliegende Verbindung richtiger als:

$$\left[Co \begin{matrix} (OxH_2)_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right] Cl_2$$

zu formulieren und die Fällung des gesamten Chlors auf einen Ersatz des Cl durch H_2O nach

$$\left[Co \begin{matrix} (OxH_2)_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right] Cl_2 + 2H_2O \rightarrow \left[Co \begin{matrix} (OxH_2)_2 \\ (H_2O)_2 \end{matrix} \right] Cl_4$$

zurückzuführen.

Welche von beiden Formulierungen die richtige ist, kann auf Grund des vorliegenden Materials nicht gesagt werden.

Das pH der Verbindung $[Co(OxH_2)_2]Cl_4$ wurde in m/100 Lösung zu 2,9 und in m/1000 Lösung zu 3,5 ermittelt.

b) *Die Verbindung $[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$.*

Die für die Anlagerung verwendete Verbindung $NiOx_2 \cdot 2H_2O$ wurde in üblicher Weise aus schwach-essigsaurer Lösung hergestellt. Die hellgrünen Kristalle wurden im $CaCl_2$-Exsiccator getrocknet. Die Ni-Bestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 ergab die der formelmäßigen Zusammensetzung für $NiOx_2 \cdot 2H_2O$ entsprechenden Werte:

Angew. Substanz in g	Gef. $NiSO_4$ in g	Gef. % Ni	Theoret. % Ni berechnet für $NiOx_2 \cdot 2H_2O$
0,1644	0,0660	15,22	
0,1904	0,0768	15,30	15,33.

Im Gegensatz zu Co tritt beim Ueberleiten gasförmiger HCl kein Wasser aus. Die hellgrünen Kristalle färben sich dabei gelb mit einem Stich ins Grüne. Für die Anlagerung wurden folgende Werte erhalten:

Angew. Substanz in g	Angelagerte HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,7208	0,2614	3,807	
0,7430	0,2792	3,945	4.

Als Anlagerungsprodukt wurde somit die Verbindung $Ni(OxH_2)_2\ Cl_4 \cdot 2H_2O$ erhalten. Hierin wurde das Ni als Sulfat und das Cl als AgCl wie folgt bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. $NiSO_4$ in g	Gef. % Ni	Theoret. % Ni berechnet für $[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1282	0,0378	11,18	11,10,

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$
0,1320	0,1436	27,68	
0,1830	0,1992	27,69	27,59.

Beim Stehen an der Luft nimmt diese Verbindung noch weitere 4 Mole H_2O auf, wie aus den nachstehenden Werten zu ersehen ist:

Angew. Substanz in g	Aufgen. H_2O in g	Gef. Mole H_2O	Theoret. Mole H_2O
0,1282	0,0188	4,304	4.

Da die Verbindung $[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ nicht durch Auskristallisieren aus einer Alkohol-Aether-Lösung in der bereits beschriebenen Weise zu erhalten war, blieb zunächst noch die Frage offen, ob es sich auch in diesem Falle um eine Verbindung und nicht um ein aequimolekulares Gemisch handelt.

Zur Klärung dieser Frage wurde, wie bereits im Allgemeinen Teil erwähnt, nach dem Verfahren von E. Thilo die Ueberleitung von gasförmigem Ammoniak durchgeführt. In der gleichen Apparatur, die zur Ueberleitung gasförmiger HCl benutzt worden war, wurde sowohl die Verbindung $[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ als auch ein aequimolekulares Gemisch von $NiCl_2$ und $2\,OxH_2Cl$ der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak ausgesetzt. Das Ammoniakgas wurde durch Auftropfenlassen einer 25%igen Ammoniaklösung auf Aetzkali erzeugt und in einer Gaswaschflasche mit 40%iger KOH getrocknet. Nach beendetem Ueberleiten von Ammoniakgas wurde mit trockener Luft gründlich nachgespült.

Um ein genaues Bild über die sich abspielenden Reaktionen zu gewinnen, wurde zunächst geprüft, wie sich die Verbindung OxH_2Cl gasförmigem Ammoniak gegenüber verhält. Es war zu erwarten, daß sich die Verbindung unter Bildung vom Ammonchlorid und o-Oxychinolin zersetzen und demnach 1 Mol NH_3 aufnehmen würde. Dies war in der Tat der Fall, wie die auf Seite 15 bereits beschriebenen Versuche bestätigten.

Weiter wurde nun versucht, ob die Verbindung $NiOx_2 \cdot 2H_2O$ ihrerseits NH_3 anlagert. Dies ist, wie ein entsprechender Versuch bewies, nicht der Fall.

Nach diesen Vorversuchen konnte also erwartet werden, daß die Verbindung $[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ sich von dem entsprechenden *aequimolekularen Salzgemisch* bei der Anlagerung von NH_3 durch die Zahl der angelagerten Mole NH_3 und möglicherweise durch dabei auftretende Farben deutlich unterscheiden mußte. Dies ist in der Tat der Fall. Die gelben Kristalle der Verbindung

$[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ färben sich dabei grünlich — ähnlich der Farbe von $NiOx_2 \cdot 2H_2O$ — und nehmen pro Mol 4 Mole NH_3 auf, entsprechend der Gleichung:

$$[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O + 4NH_3 \rightarrow NiOx_2 \cdot 2H_2O + 4NH_4Cl.$$

Angew. Substanz in g	Angelagerte NH_3 in g	Gef. Mole NH_3	Theoret. Mole NH_3
0,0574	0,0074	4,002	4.

Dagegen wird das hellbraune Kristallgemisch $NiCl_2 + 2(OxH_2)Cl$ schwach gelb-grau. Beim Nachspülen mit Luft verschwindet die gelbe Farbe. Die Aufnahme beträgt der Erwartung gemäß 6 Mole NH_3, denn $NiCl_2$ nimmt 4 und jedes Mol OxH_2Cl je 1 Mol NH_3 auf.

Angew. Substanz in g	Angelagerte NH_3 in g	Gef. Mole NH_3	Theoret. Mole NH_3
0,1202	0,0252	6,065	6.

Diese Versuche zeigen, daß es sich auch beim Anlagerungsprodukt von HCl an Ni-Oxychinolat $[Ni(OxH_2)_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$ tatsächlich um eine Verbindung handelt, die von einem bloßen Gemisch der Komponenten $NiCl_2 + OxH_2Cl$ deutlich verschieden ist.

Das pH wurde in m/100 Lösung zu 2,9 und in m/1000 Lösung zu 3,5 ermittelt.

c) *Die Verbindung $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$.*

Die als Ausgangssubstanz verwendete Verbindung $CuOx_2$ wurde nach den Angaben von Berg (l. c.) in ammoniakalischer Lösung hergestellt.

In der bei 105—110° C getrockneten zeisig-grünen Verbindung $CuOx_2$ wurde das Cu zur Kontrolle durch Verbrennen des organischen Komplexes unter Zusatz von Oxalsäure als CuO mit nachstehenden Ergebnissen bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. CuO in g	Gef. % Cu	Theoret. % Cu berechnet für $CuOx_2$
0,1399	0,0323	18,36	
0,1308	0,0300	18,32	18,08.

Beim Ueberleiten von HCl-Gas färbt sich die zeisiggrüne Verbindung sehr bald hellgrün, um schließlich dunkelgelb zu werden. Für die Anlagerung wurden nachstehende Werte erhalten:

Angew. Substanz in g	Angelagerte HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,1148	0,0482	4,049	
0,6304	0,2620	4,008	4.

Die so erhaltene Verbindung $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$ löst sich nur schwer in Wasser und scheidet alsbald wieder $CuOx_2$ ab. Die HCl-Bestimmung lieferte die nachstehenden Werte:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$
0,1016	0,1172	29,35	
0,2276	0,2603	29,10	29,31.

Die Versuche, die Verbindung $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$ in Analogie zu den Zn- und Cd-Verbindungen durch Auskristallisieren aus Alkohol-Aether-Lösung zu erhalten, waren sämtlich erfolglos. Aus den Lösungen kristallisierte lediglich OxH_2Cl aus. Um das Vorliegen einer wahren Verbindung zu beweisen, wurde in der bei Ni beschriebenen Weise Ammoniak angelagert. Hierbei färbte sich die dunkelgelbe Verbindung $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$ wieder zeisiggrün, entsprechend der Farbe von $CuOx_2$, während ein aequimolekulares Gemisch von wasserfreiem $CuCl_2 + 2(OxH_2)Cl$ eine grün-graue Farbe annimmt. In beiden Fällen werden allerdings 4 Mole NH_3 angelagert:

$[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$:

Angew. Substanz in g	Angelagerte NH_3 in g	Gef. Mole NH_3	Theoret. Mole NH_3
0,3732	0,0500	3,914	4.

$CuCl_2 + 2(OxH_2)Cl$:

Angew. Substanz in g	Angelagerte NH_3 in g	Gef. Mole NH_3	Theoret. Mole NH_3
0,0944	0,0126	3,900	4.

Wenn auch aus der Zahl der angelagerten Mole NH_3 kein Beweis für eine Verschiedenheit abzuleiten ist, so mußten doch, wenn es sich beim $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$ um eine Verbindung handeln sollte, die Reaktionsprodukte der NH_3-Anlagerung verschiedene sein. Die Verbindung mußte durch die Anlagerung von NH_3 in Ammonchlorid und $CuOx_2$ übergehen, während aus dem Salzgemisch o-Oxychinolin, Ammonchlorid und $[Cu(NH_3)_2]Cl_2$ entstehen sollte. Diese beiden Produkte mußten sich daher durch ihr Verhalten in wäßriger Ammoniaklösung unterscheiden. Dies war der Fall. Während sich das aus der Verbindung entstandene Gemisch wohl zu einem geringen Teil in Ammoniak löste, wobei $CuOx_2$ ungelöst blieb, entstand beim Behandeln des aus dem Salzgemisch entstandenen Produktes mit Ammoniakwasser zunächst eine blaue Lösung von $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$. Aus dieser blauen Lösung wurde mit dem sich langsam lösenden o-Oxychinolin nach und nach Kupferoxychinolat abgeschieden, während dabei die blaue Farbe der Lösung verschwand. Hierdurch konnte auch für das $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$ das Vorliegen einer Verbindung einwandfrei bewiesen werden.

Das pH erwies sich infolge der Hydrolyse der Verbindung $[Cu(OxH_2)_2]Cl_4$ als merklich geringer als bei den übrigen Verbindungen. Es betrug in m/100 Lösung *2,2* und in m/1000 Lösung 3,1.

6. *Die Verbindungen der drei-wertigen Metalle Fe und Al.*

a) *Die Verbindung $[Fe(OxH_2)_3]Cl_6$.*

Das $FeOx_3$ wurde entsprechend den Angaben von Berg (l. c.) aus verdünnt essigsaurer Lösung gewonnen. Die wasserfreie, grünschwarze Verbindung wurde durch Trocknen im Trockenschrank bei 120° C erhalten. Das Fe wurde als Fe_2O_3 darin durch Verbrennen des Komplexes unter Oxalsäurezusatz bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. Fe_2O_3 in g	Gef. % Fe	Theoret. % Fe berechnet für $FeOx_3$
0,1680	0,0282	11,74	
0,1590	0,0266	11,70	11,44.

Beim Ueberleiten des HCl-Gases wird die Farbe merklich heller und geht über grün in gelb über. Wie zu erwarten war, wurden 6 Mole HCl angelagert. Folgende Werte wurden erhalten:

Angew. Substanz in g	Angelagerte HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,6000	0,2618	5,840	
0,8132	0,3548	5,839	6.

In der gelben hygroskopischen Verbindung $[Fe(OxH_2)_3]Cl_6$ wurde HCl mit folgenden Werten bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Fe(OxH_2)_3]Cl_6$
0,1738	0,2078	30,42	
0,1676	0,2050	31,12	30,95.

Löst man die Verbindung $[Fe(OxH_2)_3]Cl_6$ in Wasser, so tritt fast augenblicklich Hydrolyse ein, die Lösung färbt sich dunkelgrün, und es scheidet sich grün-schwarzes $FeOx_3$ ab. Diese leichte Hydrolisierbarkeit ist auch der Grund dafür, daß es nicht gelang, die Verbindung aus alkohol-aetherischer Lösung auskristallisiert zu erhalten. Entsprechend dem Lösungsverhalten im Wasser betrug das pH in m/100 Lösung 1,9 und in m/1000 Lösung 2,8.

b) *Die Verbindung $[Al(OxH_2)_3]Cl_6$.*

Das als Ausgangssubstanz verwendete $AlOx_3$ stammte aus einer Reihe von quantitativen Al-Bestimmungen mit o-Oxychinolin nach R. Berg (l. c.) Es erübrigte sich daher, zur Kontrolle der Reinheit der Verbindung nochmals eine Al-Bestimmung vorzunehmen.

Bei der Anlagerung gasförmiger HCl färbte sich der grünlichgelbe kristalline Komplex unter Volumenzunahme hell-weißlichgelb. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

Angew. Substanz in g	Angelagerte HCl in g	Gef. Mole HCl	Theoret. Mole HCl
0,5712	0,2732	6,022	
0,6696	0,3194	6,006	6.

In der so erhaltenen Verbindung $[Al(OxH_2)_3]Cl_6$ wurde HCl mit nachstehenden Ergebnissen bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgCl in g	Gef. % HCl	Theoret. % HCl berechnet für $[Al(OxH_2)_3]Cl_6$
0,2390	0,3056	32,56	
0,2506	0,2984	30,29	
0,1446	0,1752	30,82	32,27.

Die Differenz zwischen den gefundenen % HCl und den theoretischen % HCl erklärt sich durch die starke Hygroskopizität der Verbindung $[Al(OxH_2)_3]Cl_6$.

$[Al(OxH_2)_3]Cl_6$ löst sich unter starker Erwärmung sehr leicht in Wasser zu einer gelben, schwach bräunlich gefärbten Lösung. Durch Zugeben von wenig Ammoniak wird das gesamte Al unter Bildung des bekannten grünlich-gelben Komplexes $AlOx_3$ ausgefällt. In der wäßrigen Lösung wurde das pH in m/100 Lösung zu 2,9 und in m/1000 Lösung zu 3,5 bestimmt.

Versuche, die Verbindung $[Al(OxH_2)_3]Cl_6$ aus alkohol-aetherischer Lösung auskristallisiert zu erhalten, waren aus dem gleichen Grund wie beim Fe, nämlich wegen der starken Hydrolyse erfolglos.

IV. Anhang.

Die Verbindung $(OxH_2)Br \cdot 1H_2O$.

Um einen Ueberblick darüber zu gewinnen, ob die vorstehend mit Chlorwasserstoff ausgeführten Versuche grundsätzlich auch mit anderen Halogenwasserstoffsäuren durchführbar sind, wurden entsprechende Versuche mit o-Oxychinolin und Bromwasserstoffsäure vorgenommen. Hierbei wurde analog wie bei den Versuchen mit HCl o-Oxychinolin in wenig, etwa 45%iger Bromwasserstoffsäure gelöst, ungefähr das gleiche Volumen an absolutem Alkohol hinzugefügt und diese Lösung langsam mit Aether versetzt. Auch aus dieser Lösung schieden sich Kristalle, ähnlich dem Oxychinolin-Hydrochlorid, ab. Jedoch zeigten diese eine etwas kräftigere gelbe Farbe. In dem so erhaltenen bromwasserstoffsauren Salz des o-Oxychinolin, das im übrigen das gleiche Verhalten zeigte wie das entsprechende chlorwasserstoffsaure Salz, wurde HBr mit $AgNO_3$ als AgBr wie folgt bestimmt:

Angew. Substanz in g	Gef. AgBr in g	Gef. % HBr	Theoret. % HBr berechnet für $(OxH_2)Br \cdot 1H_2O$
0,1916	0,1474	33,15	33,16.

Hiernach ist der Verbindung in Analogie zur entsprechenden chlorwasserstoffsauren Verbindung die Formel

$$(OxH_2)Br \cdot 1H_2O$$

zuzuerkennen.

Da bei weiteren Versuchen mit Bromwasserstoff in dieser Richtung nichts grundsätzlich Neues zu erwarten war, wurden die Versuche abgebrochen.

V. Zusammenfassung.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

Genau wie die Dimethylglyoxim-Verbindungen der Metalle sind auch die Metalloxychinolate Anhydrobasen wie Ammoniak, Anilin usw. Nur ist der basische Charakter der Metalloxychinolate, soweit sie sich von 2-wertigen Metallen ableiten, stärker entwickelt als der der entsprechenden Dimethylglyoxim-Verbindungen.

Sowohl die Oxychinolate der 2-wertigen als auch die der 3-wertigen Metalle addieren Chlorwasserstoff aus der Gasphase, und zwar eine solche Zahl an Molen HCl, wie der Wertigkeit des betreffenden Zentralions vermehrt um die Zahl der im Komplex enthaltenen Stickstoffatome entspricht.

So addiert zum Beispiel das Magnesiumoxychinolat ($MgOx_2$) 4 Mole HCl, das Bariumoxychinolat $\begin{bmatrix} (OxH)_2 \\ Ba \quad Ox_2 \end{bmatrix}$ 6 Mole HCl, das Aluminiumoxychinolat ($AlOx_3$) 6 Mole HCl.

Dieses Verhalten läßt sich so deuten, daß man annimmt:

Die Metalloxychinolate addieren in erster Phase soviel Mole HCl, wie der Wertigkeit des betreffenden Metallions entspricht. Hierbei geht, wie es auch bei den Metall-Dimethylglyoximverbindungen der Fall ist, die organische Komponente, hier das Oxychinolin, nach der — hypothetisch-schematischen — Gleichung

$$MeOx_n + nHCl \rightarrow [Me(OxH)_n]Cl_n$$

von der innerkomplexen in die normalkomplexe Bindung über.

Die vorher wahrscheinlich durch Hauptvalenz an die Metallionen gebundenen Stickstoffatome werden auf diese Weise frei und vermögen nun, wie das Stickstoffatom im Oxychinolin selbst, ihre basischen Eigenschaften zu entfalten. Daher wird in zweiter Phase nach der Gleichung

$$[Me(OxH)_n]Cl_n + nHCl \rightarrow [Me(OxH_2)_n]Cl_{2n}$$

an das primär gebildete Metalloxychinolinsalz noch soviel HCl angelagert, wie der Zahl der Stickstoffatome im Komplex entspricht.

Sind, wie im Fall des Bariumoxychinolates von vornherein mehr Moleküle Oxychinolin im Komplex enthalten, wie die Wertigkeitszahl des Metallatoms beträgt, so addiert außerdem jedes überschüssig vorhandene Mol Oxychinolin je ein Mol HCl.

Aus dieser Hypothese ergibt sich die Folgerung, daß die Metalloxychinolinhydrochloride, soweit sie stabil sind, in wäßriger Lösung praktisch das gleiche p H (p H ~ 3,4) liefern müssen, wie das Oxychinolinhydrochlorid selbst. Dies ist in der Tat der Fall.

Unter sich sehr ähnlich verhalten sich in bezug auf das Salzbildungsvermögen die Oxychinolate der 2-wertigen Metalle. Nur das Cu-Oxychinolat nimmt eine Ausnahmestellung ein, insofern als seine wäßrige Lösung nicht stabil ist und sich daraus zum Teil die freie Base Cu-Oxychinolat abscheidet. Das Cu-Oxychinolat ist hiernach eine merklich schwächere Base als es die Oxychinolate von Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Co und Ni sind. Dies geht auch daraus hervor, daß die wäßrige Lösung des Cu-Oxychinolinhydrochlorids stärker sauer reagiert (pH = 2,2) als die entsprechenden Lösungen der anderen Verbindungen. Bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure ist auch das Cu-Oxychinolinhydrochlorid löslich.

Innerhalb der Reihe der Erdalkali-Oxychinolinhydrochloride nehmen das Mg und Ba aus verschiedenen Gründen eine Sonderstellung ein.

Das Mg-Oxychinolinhydrochlorid ist in wäßrig-alkoholischem Medium sehr stark löslich und läßt sich durch Fällen mit Aether aus diesen Lösungen nicht gewinnen. Vielmehr fällt hier bei Ueberschuß von Aether Oxychinolinhydrochlorid aus.

Die Sonderstellung des Ba-Oxychinolinhydrochlorids beruht darauf, daß schon das Ba-Oxychinolat selbst — offenbar seines großen Ionenradius wegen — 2 Mole Oxychinolin mehr im Komplex enthält, als seiner Wertigkeit entspricht. Diese Tendenz des Ba, einen Komplex der Koordinationszahl 8 zu geben, bleibt auch im HCl-Anlagerungsprodukt erhalten .

In der Reihe der Schwermetalloxychinolinhydrochloride, soweit sie stabil sind, verhält sich die Ni-Verbindung der Mg-Verbindung analog.

Die bisher untersuchten Metalloxychinolate 3-wertiger Metalle (Al und Fe) sind deutlich schwächere Basen als es die Oxychinolate der 2-wertigen Metalle im allgemeinen sind.

Die wäßrigen Lösungen ihrer Hydrochloride — besonders die des Eisens — reagieren stark sauer (pH Fe = 1,9; pH Al = 2,9). Aus der Lösung des Fe-Salzes fällt das Eisenoxychinolat zum größten Teil aus.

Die hier auf Grund des Verhaltens der Metalloxychinolinhydrochloride festgestellten Basizitäten stehen vollkommen im Einklang mit den bei der analytischen Verwertung der Metalloxychinolate gemachten Erfahrungen. Die meisten Metalloxychinolate fallen quantitativ nur in sehr schwach saurer oder sogar alkalischer Lösung aus. Al-, Fe- und auch Cu-Oxychinolat lassen sich dagegen auch aus stärker sauren Lösungen abscheiden.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Erich Thilo in der Zeit vom November 1937 bis November 1938 ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Erich Thilo für sein reges Interesse und seine wertvolle Förderung aufrichtigst zu danken.

Literaturverzeichnis.

1. R. Berg: Das o-Oxychinolin „Oxin". Die chemische Analyse. XXXIV. Band, Ferdinand Enke-Verlag Stuttgart 1935.

2. F. Paneth und E. Thilo: Z. f. anorg. und allg. Ch. 147 196 (1925) und Dissertation E. Thilo Berlin 1925.

3. W. Hieber, Cl. Schließmann und K. Ries: Z. f. anorg. u. allg. Ch. 180 (1929), 93. W. Hieber und H. Appel: Z. f. anorg. u. allg. Ch. 196 (1931), 196.

Lebenslauf.

Ich, Botho, Emil Albert Demant, wurde am 14. August 1907 in Heppens, Krs. Rüstringen (jetzt: Wilhelmshaven) geboren.

Meine Eltern sind der Obereichmeister Albert Demant und seine Ehefrau Elise geb. Danicke †. Mein Vater lebt z. Zt. als Obereichmeister in Fürstenwalde, Spree, meine Mutter ist am 6. Oktober 1935 verstorben.

Meiner Schulpflicht genügte ich zunächst von Ostern 1914 bis Ostern 1917 auf der Knabenmittelschule zu Fürstenwalde, Spree, darauf auf dem Gymnasium zu Fürstenwalde, Spree, das ich Ostern 1926 mit dem Abitur verließ. Nach einer vorübergehenden Tätigkeit als Bürogehilfe bei den Rechtsanwälten Max und Eduard Schenk in Fürstenwalde, Spree, fuhr ich als Schiffsjunge auf dem Postdampfer SS. Wahehe der Woermann-Linie zur See. Am 20. 4. 27 trat ich dann als Zollsupernumerar in die Reichszollverwaltung ein. Nach der vorgeschriebenen dreijährigen Ausbildungszeit bestand ich Juli 1930 das Oberzollsekretärexamen und wurde mit Wirkung v. 20. 4. 30 zum Zoll-Praktikanten befördert. Wegen Verdienste um die nationalsozialistische Erhebung wurde ich am 16. 2. 34 mit Wirkung v. 1. 1. 34 zum Zollinspektor befördert. In dieser Diensteigenschaft bin ich z. Zt. beim Hauptzollamt Berlin-Packhof tätig.

Am 23. September 1933 heiratete ich die Mittelschullehrerin cand. phil. Johanna Dabel, Tochter des Zolldirektors und Hauptmanns d. R. a. D. Paul Dabel und seiner Ehefrau Margarete, geb. Struve. Dieser Ehe entsprossen bisher zwei Söhne: Diether, geb. 29. 12. 34, gest. 7. 1. 35, und Ekke, geb. 8. 5. 37.

Vor meinem Eintritt in die SA gehörte ich vom 9. 2. 1923 bis 5. 5. 1927 dem Wehrbund Ostmark, Ortsgruppe Fürstenwalde, Spree, an. Einer politischen Partei habe ich nicht angehört.

Am 1. 9. 1931 wurde ich unter der Mitgliedsnummer 616 853 in die NSDAP aufgenommen.

Am 1. 6. 1931 trat ich in den SA-Sturm 20/8 in Fürstenwalde, Spree, ein. Am 1. 8. 31 wurde ich von meiner Behörde an die Westgrenze nach Empel (Niederrhein) versetzt und zog hier eine SA-Schar auf, zu deren Scharführer ich durch den Stubaf. III/57 in Wesel ernannt wurde. Am 23. September 1931 wurde ich vom Sturmbannführer III/57 Walter Hoevel in Wesel zum Truppführer des SA-Trupps Empel-Isselburg ernannt. Am 1. 11. 31 wurde ich wieder nach Berlin zurückversetzt und wurde von meinem Heimat-SA-Sturm 20/8, Fürstenwalde, Spree, zur Neuaufstellung der SS im Gau Ostmark an II/27 SS-Standarte abgeordnet. Hier tat ich als Truppführer z. b. V. im Stab des Sturmbanns Dienst als Jiu-Sportlehrer. Nach Aufhebung des SA-Verbotes trat ich am 17. 6. 32 wieder auf eigenen Wunsch zum SA-Sturm 20/8 zurück und wurde am 31. 7. 32 mit der Führung des SA-Trupps Fürstenwalde, Spree, beauf-

tragt. Am 21. 8. 32 wurde ich erneut zum Scharführer befördert. Nach meiner Uebersiedelung nach Berlin-Friedenau tat ich vom 2. 2. 33 im SA-Sturm 19 Berlin-Friedenau (später 2/2 und 32/18) Dienst als Truppführer und wurde erneut am 15. 5. 33 zum Truppführer befördert. Am 10. 10. 33 trat ich zur Marine-Bereichführung der SA-Gruppe Berlin-Brandenburg über und wurde mit der Führung der Marine-Ausbildungsabteilung Bln.-Mitte, später Sturmbann Süd I beauftragt. Am 9. 11. 33 wurde ich zum Obertruppführer und am 30. 1. 34 zum Sturmführer befördert. Am 19. 6. 34 wurde ich mit Befehl des Marinebereichführers der SA-Obergruppe III Nr. G 102/34 — I a mit der Führung des Sturmbannes Ost IV/2 beauftragt. Seit dem 3. 8. 34 bin ich z. V.-Führer und zwar z. Zt. im Stabe der Marinestandarte 77 Berlin.

Nach Wiedereinführung der allgemeinen Wehrpflicht meldete ich mich sofort freiwillig bei der Marine. Da ich dort aber wegen meines Alters für eine Ergänzungsausbildung nicht in Frage kam, trat ich zur Luftwaffe über. Hier diente ich vom 3. 8. 36—29. 9. 36 bei der Ergänzungsbatterie I/Flak. Regt. 12 Bln.-Lankwitz, und wurde am 29. 9. 36 zum Gefreiten d. Res. befördert. In der Zeit vom 6. 1. 37—16.3. 37 leistete ich meine I. und II. Reserveübung ab und wurde am 16. 2. 37 zum Unteroffizier d. R. und am 16. 3. 37 zum Wachtmeister d. R. befördert. Meine III. Reserveübung habe ich vom 22. 4. 38—2. 6. 38 abgeleistet.

Seit Wi.-S. 1930/31 war ich bei der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin immatrikuliert und habe neben der Ausübung meines Berufes als Zollbeamter das Studium der Chemie betrieben.

Am 20. Januar 1936 bestand ich das erste und am 11. November 1937 das zweite Verbandsexamen.

Ich besuchte die Uebungen und Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bodenstein, Dessoir, Drach, Eggert, Friedländer, Gehrke, Groethuysen, Hahn, Herzberg, Hildebrandt, Klages, Köhler Lange, Leuchs, Nernst, Ohle, Orthmann, Riesenfeld, Ruska, Schlenk, Tiede, Thilo, Traube, Westphal, Wolf.